Die Kondensation von Hexachlor-cyclopentadien mit Trichloräthylen und seine Reduktion zum 1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadien-(1.3)

Inaugural-Dissertation

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Lothar Hörnig

geboren zu Frankfurt a. Main

WÜRZBURG 1955

Tag der mündl. Prüfung:
2. März. 1956

Die Dissertation ist in ihren wesentlichen Ergebnissen niedergelegt in

„Chem. Ber.“, Band 88, Heft 12, Seite 2003

unter dem Titel:

„Über 1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadien-(1.3)“

Dieser Sonderabdruck liegt hier vor

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

291. Alfred Roedig und Lothar Hörnig[1]: Über 1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadien-(1.3)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

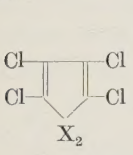
(Eingegangen am 29. Juni 1955)

1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadien-(1.3) wird aus Hexachlor-cyclopentadien durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig dargestellt. Die Verbindung addiert leicht Chlor und Brom, reagiert glatt mit verschiedenen dienophilen Komponenten und kuppelt mit Diazoniumsalzen bereits in stark saurem Medium. Unter den gleichen Bedingungen läßt sich das Tetrachlor-cyclopentadien an der Methylengruppe oximieren.

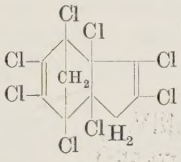
Die letztgenannten Reaktionen deuten auf eine hohe C–H-Acidität der Methylengruppe hin.

Verschiedene vor kurzem bekannt gewordene Arbeiten von E. T. McBee und Mitarbb.[2,3]) veranlassen uns, früher als ursprünglich beabsichtigt, bekannt zu geben, daß wir bei unseren Versuchen zur Reduktion von Polychlorverbindungen[4,5,6]) schon vor längerer Zeit auf das in mancherlei Hinsicht bemerkenswerte 1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadien-(1.3) (I) gestoßen sind.

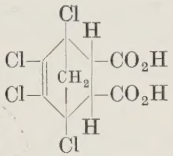
E. T. McBee und Mitarbb. haben außer der Darstellung des Tetrachlorcyclopentadiens (I) ein Dimeres desselben (II) sowie die Dienaddukte mit Maleinsäure-anhydrid (III), *p*-Benzochinon (IV) und Cyclopentadien (V) beschrieben, ferner ein mittels konz. Schwefelsäure erhaltenes Keton (VIa) und eine Anzahl von 6-Aryl-1.2.3.4-tetrachlor-fulvenen (VII), die ihre Existenz der überaus leicht erfolgenden Kondensation mit aromatischen Aldehyden verdanken.



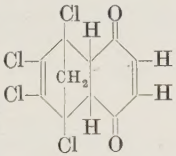
I: X = H
VIII: X = Cl



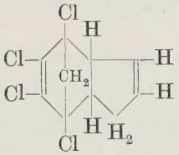
II



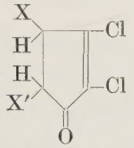
III



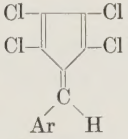
IV



V



VIa: X = Cl, X′ = H
VIb: X = H, X′ = Cl



VII

[1]) Teilauszug der Dissertat. Lothar Hörnig, Würzburg 1955.

[2]) E. T. McBee, R. K. Meyers u. C. F. Baranauckas, J. Amer. chem. Soc. **77**, 86 [1955].

[3]) E. T. McBee u. R. K. Meyers, J. Amer. chem. Soc. **77**, 88 [1955]; E. T. McBee u. D. K. Smith, ebenda **77**, 389 [1955].

[4]) A. Roedig u. A. Kling, Liebigs Ann. Chem. **580**, 20 [1953].

[5]) A. Roedig, G. Voss u. E. Kuchinke, Liebigs Ann. Chem. **580**, 24 [1953].

[6]) A. Roedig u. L. Hörnig, Angew. Chem. **67**, 302 [1955].

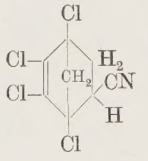
Abgesehen von der zuletzt angeführten Reaktion, sind die genannten Umwandlungen des Diens I sämtlich auch von uns erfolgreich bearbeitet worden. Außerdem haben wir noch weitere Versuche zur Konstitutionsermittlung und zur Charakterisierung der Aktivität der Methylengruppe von I unternommen.

Soweit unsere Ergebnisse nur noch als Ergänzung der bereits von E. T. McBee und Mitarbb. gemachten Angaben dienen können, soll im folgenden nicht weiter darauf eingegangen, sondern nur auf unsere teilweise abweichende Arbeitsmethodik im Versuchsteil hingewiesen werden.

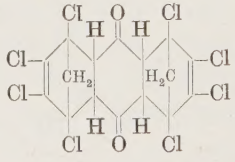
Nach E. T. McBee und Mitarbb. wird zur Darstellung des Tetrachlor-cyclopentadiens (I) in Petroläther gelöstes Hexachlor-cyclopentadien (VIII) bei Temperaturen bis zu 65° mit Zinkstaub in 6*n*HCl behandelt[2]), oder aber es wird VIII in absol. Äthanol über PtO_2 katalytisch hydriert, wobei Ausbeuten von 59% bzw. 43% erzielt werden.

Wir haben demgegenüber gefunden, daß das Tetrachlor-cyclopentadien (I) wesentlich besser zugänglich ist, wenn man die Reduktion unter Vermeidung jeglicher Wasserstoffentwicklung und Temperaturerhöhung bei 15–20° mit Zinkstaub in Eisessig vornimmt. Unter diesen Bedingungen ist die Reduktion in höchstens 60 Min. beendet. Bei höheren Temperaturen oder Verwendung anorganischer Säuren sinkt die Ausbeute stark ab. Die reine farblose Verbindung schmilzt bei 63.5–64°[7]).

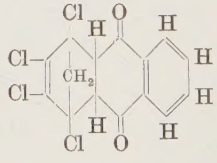
Beim Erhitzen in siedendem Eisessig dimerisiert sich Tetrachlor-cyclopentadien (I) rascher und vollständiger zu II als in Benzollösung[2]). Die Neigung zur Diensynthese mit sich selbst und mit anderen dienophilen Komponenten ist gegenüber der des Hexachlor-cyclopentadiens (VIII) sehr gesteigert, gegenüber der des Cyclopentadiens aber vermindert. Meist genügt bei I kurzes Erhitzen mit wenig Toluol auf 75–140°. Außer den bereits von E. T. McBee und Mitarbb.[2]) beschriebenen Verbindungen III, IV und V haben wir so noch die Dienaddukte IX (mit Acrylnitril), X (mit $^1/_2$ Mol. *p*-Benzochinon) und XI (mit Naphthochinon-(1.4)) dargestellt.



IX



X



XI

Ferner addiert Tetrachlor-cyclopentadien (I) wesentlich leichter als Hexachlor-cyclopentadien (VIII)[8,9]) schon bei Raumtemperatur 1 Mol. Chlor oder Brom. Das Chlorierungsprodukt $C_5H_2Cl_6$ läßt sich mit konz. Schwefelsäure bei 50–60° in das schon von Th. Zincke und A. Rohde[10]) aufgefundene 2.3-Dichlor-cyclopenten-(2)-dion-(1.4) (XIII) überführen, so daß ihm die Konstitution des 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-cyclopentens-(2) (XII) zukommt.

Die Konstitution des Bromierungsproduktes XIV läßt sich so nicht beweisen, weil es bei der Schwefelsäurebehandlung tiefer greifende Veränderungen unter Bromwasserstoffabspaltung erfährt.

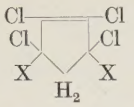
[7]) 62–63° nach Lit.[2]).

[8]) J. S. Newcomer u. E. T. McBee, J. Amer. chem. Soc. **71**, 946 [1949].

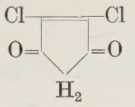
[9]) A. Roedig, Liebigs Ann. Chem. **574**, 130 [1951]. Hexachlor-cyclopentadien nimmt, wie wir feststellten, in Petroläther oder Tetrachlorkohlenstoff selbst beim Erwärmen kein Brom auf.

[10]) Liebigs Ann. Chem. **299**, 377 [1897].

Wie bei der Halogenierung des Cyclopentadiens[11]) treten also Chlor und höchst wahrscheinlich auch Brom ausschließlich in die 1.4-Stellung. Andererseits ist aber gegenüber diesem die Aktivität der Methylengruppe viel stärker



XII: X = Cl
XIV: X = Br



XIII

ausgeprägt. Ob dies auf einer Erhöhung der Acidität oder auf einer Unterdrückung der beim Cyclopentadien vorherrschenden Reaktionen des Doppelbindungssystems[12]) beruht, läßt sich allerdings nicht ohne weiteres entscheiden.

Mit *p*-Nitro-benzoldiazonium-fluoroborat kuppelt Tetrachlor-cyclopentadien (I) bereits in salzsaurer Methanollösung. Der Umweg über das Diazoniumfluoroborat sowie die Verwendung der reaktionsfähigeren Diazoniumsalze von Nitroanilin, 2.4-Dinitro-anilin oder Pikramid ist aber ganz unnötig, da eine rasche und vollständige Kupplung auch mit diazotiertem Anilin selbst in stark salzsaurem Medium herbeigeführt werden kann.

1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentadien-(1.3), Fluoren und Inden kuppeln, wovon wir uns überzeugten, unter diesen Bedingungen nicht. Cyclopentadien färbt sich mit methanolischer saurer Diazoniumsalzlösung bei 0–3° allmählich rot bis violett. Das Reaktionsgemisch zersetzt sich aber alsbald vollständig[13]).

Die Kupplungsprodukte des Tetrachlor-cyclopentadiens (I) lösen sich in kalter, überschüssiger Natronlauge langsam unter Gelbfärbung auf. Beim Kochen erfolgt Zersetzung mit schwachem Isonitrilgeruch. Mit 30-proz. Schwefelsäure läßt sich auch bei längerem Kochen keine Hydrolyse herbeiführen.

---

[11]) J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. **314**, 300 [1901]; G. W. Barber u. J. English jr., J. Amer. chem. Soc. **73**, 746 [1951].

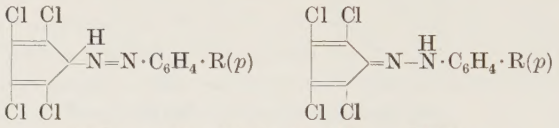
[12]) Eine resonanztheoretische Erklärung für die Bevorzugung von Additionsreaktionen beim Cyclopentadien siehe N. B. Hannay u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. **68**, 246 [1946].

[13]) Die Umsetzung der genannten Kohlenwasserstoffe mit Diazoniumsalzen wurde bisher nur wenig bearbeitet. J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 666 [1900]; A. Eibner, ebenda **36**, 2692 [1903]; A. Eibner u. O. Laue, ebenda **39**, 2026 [1906]; A. P. Terentjew u. J. M. Iwanowa, C. **1938** I, 4315; A. P. Terentjew u. A. A. Demidowa, C. **1939** I, 640.

Vom Cyclopentadien ist entgegen den Angaben von A. Eibner u. O. Laue auch in acetat-gepufferter Lösung kein Kupplungsprodukt faßbar. Wir erhielten unter den in der Literatur allerdings nur kurz angedeuteten Versuchsbedingungen in sehr geringer Menge eine kristalline Verbindung vom Schmp. 115–116°, die wie das „Cyclopentadienazobenzol" (Schmp. 130°) braun gefärbt ist und aus Aceton umkristallisiert werden kann. A. Eibner u. O. Laue stützen sich bei Aufstellung der Formel $C_{11}H_{10}N_2$ lediglich auf eine Stickstoffbestimmung. Eine vollständige Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung ergibt für unser Produkt die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_2N_4$.

Wir beabsichtigen vorläufig nicht, uns mit dieser schwer zugänglichen Verbindung, deren Bildung sicher nicht auf einer einfachen Reaktion des Cyclopentadiens mit dem Diazoniumsalz beruht, weiter zu befassen.

Dieses Verhalten deutet zwar eher auf eine Azoverbindung (XV) als auf ein Phenylhydrazon (XVI) hin[14]). Nach der IR-spektroskopischen Untersuchung[15a]) handelt es sich aber eindeutig um das Phenylhydrazon (XVI).



XV a: R = H, b: R = NO_2 XVI

Bekanntlich ist die Kupplung von aktiven Methylenverbindungen stark p_H-abhängig; je saurer das Medium ist, in dem gerade noch Kupplung eintritt, um so reaktionsfähiger ist die Methylengruppe. Infolgedessen bietet die Variation des p_H-Wertes ein bequemes Mittel, um die spezifische Reaktivität von aktiven Methylenverbindungen zu vergleichen, wie S. Hünig und O. Boes in einer schönen Arbeit gezeigt haben[15]).

Soweit ein solcher Vergleich des Tetrachlor-cyclopentadiens mit anderen aktiven Methylenverbindungen nach unseren Befunden möglich ist, scheint dessen Reaktivität gegenüber Diazoniumsalzen, abgesehen von den beim Cyclopentadien notwendigen Einschränkungen, von keiner anderen bislang bekannten Verbindung mit reiner C–H-Acidität übertroffen zu werden.

Dementsprechend läßt sich Tetrachlor-cyclopentadien (I) mit Äthylnitrit in methanolischer Salzsäure glatt an der Methylengruppe oximieren. Das 1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadien-(1.3)-on-(5)-oxim (XVII) löst sich in verd. wäßrigen Alkalien mit roter und in kalter konz. Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe. Beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Oxims bei Raumtemperatur fällt das gleichfalls rote, nur einige Tage haltbare Ammoniumsalz aus.

Das IR-Spektrum zeigt im 3μ-Bereich die für die OH-Bande charakteristische Frequenz, woraus ebenfalls hervorgeht, daß es sich um ein Oxim handelt[15a]).

Cyclopentadien und Inden geben mit salzsaurer Nitritlösung Nitrosochloride[16,17,18]), Fluoren reagiert unter diesen Bedingungen, wie von uns beobachtet wurde, überhaupt nicht. Erst unter der Wirkung von Natriumalkoholat werden Oxime bzw. deren farblose Dimere gebildet[19–22]).

Bemerkenswert ist, daß das Oxim XVII, im Gegensatz zu dem überhaupt nur in dimerer Form (XIX) bekannten 1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadien-on

[14]) Vergl. das analoge Verhalten der Kupplungsprodukte von Bis-[alkylsulfonyl]-methan-Derivaten bei H. J. Backer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **70**, 733 [1951].

[15]) Liebigs Ann. Chem. **579**, 28 [1953].

[15a]) H. Hoyer, A. Roedig u. L. Hörnig, Chem. Ber. (demnächst).

[16]) A. Rule, J. chem. Soc. [London] **89**, 1339 [1906].

[17]) F. Straus u. W. Ekhard, Liebigs Ann. Chem. **444**, 160 [1925].

[18]) H. Wieland u. H. Stenzl, Liebigs Ann. Chem. **360**, 315 [1908].

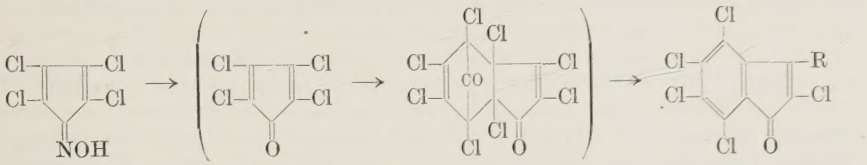
[19]) J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 666 [1900].

[20]) W. Marckwald, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1504 [1895].

[21]) W. Wislicenus u. M. Waldmüller, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3335 [1908].

[22]) W. von E. Doering u. C. H. DePuy, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5955 [1953].

(XVIII), als monomere Verbindung recht beständig ist. Durch ca. 30-proz. Schwefelsäure wird das Oxim hydrolytisch gespalten. Das primär gebildete Keton XVIII bzw. sein Dimeres XIX geht nach Th. Zincke und K. H. Meyer[23]) unter den angewandten Reaktionsbedingungen sofort in das Perchlor-indenon XXa über. Dieses wurde als Abbauprodukt des Oxims isoliert und zur Charakterisierung in das Anilid XXb übergeführt[24]).



XVII XVIII XIX XX

a: R = Cl, b: R = NH·C_6H_5

Da ein exakter Vergleich der Aktivität der Methylengruppe des Tetrachlor-cyclopentadiens und des Cyclopentadiens in den von uns untersuchten Reaktionen wegen der unter den gleichen Bedingungen erfolgenden Ausweichreaktionen des letzteren nicht möglich ist, liegt der Versuch nahe, weiteres Material zur Klärung dieser Frage auf IR-spektroskopischem Wege zu gewinnen. Über die Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen wird gesondert berichtet werden[15a]).

Was die Ursache der C–H-Acidität des Tetrachlor-cyclopentadiens anbetrifft, so ist dafür, anders als beim Cyclopentadien, die Resonanzstabilisierung des Anions[25]) wahrscheinlich nur von untergeordneter Bedeutung. Maßgebender dürfte vielmehr der Feldeffekt, d. h. die Wechselwirkung der negativen Ladung am C^1 des Anions mit den $C^{\oplus}$–$Cl^{\ominus}$-Dipolen, sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie sprechen wir unseren aufrichtigen Dank für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit aus. Ebenso danken wir den Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen, für die kostenlose Überlassung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadien-(1.3) (I)

a) durch Reduktion von Hexachlor-cyclopentadien (VIII) mit Zinkstaub in Eisessig: Zur Lösung von 40 ccm Hexachlor-cyclopentadien (68.5 g) in 150 ccm Eisessig fügt man innerhalb von 45 Min. unter heftigem Rühren 40 g Zinkstaub, wobei man die Temp. im Reaktionsgefäß auf 16–20° hält. Man trägt das Reaktionsgemisch alsdann unter Rühren in 400 ccm dest. Wasser von 40–50° ein und spült das Reaktionsgefäß mit 150 ccm Wasser von gleicher Temp. aus. Anschließend wird das wäßrig-ölige Gemisch sofort vom Zinkstaub abgesaugt. Man kühlt das Filtrat im Eisbad, läßt das kristallin erstarrende Produkt absitzen, gießt die Hauptmenge des Wassers ab und saugt schließlich durch eine G2-Glasfilternutsche von wenig wäßrig-öligem Rückstand scharf ab (39 g vom Schmp. 58–62°). Wird das Filtrat in Äther aufgenommen, einige Male mit Wasser gewaschen, die Ätherlösung über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft,

[23]) Liebigs Ann. Chem. **367**, 1 [1909].

[24]) Th. Zincke u. H. Günther, Liebigs Ann. Chem. **272**, 243 [1893].

[25]) S. u.a. R. C. Fuson, Advanced Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1951, S. 592.

so lassen sich weitere 3 g isolieren. Man wäscht das Rohprodukt mehrmals mit Wasser, trocknet i. Vak. über Calciumchlorid und kristallisiert aus Petroläther oder Methanol um. Ausb. 41 g vom Schmp. 63.5–64° (80% d. Th.).

$C_5H_2Cl_4$ (203.9) Ber. C 29.45 H 1.00 Cl 69.56
Gef. C 29.50 H 1.14 Cl 69.20 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 196, 202

b) durch Reduktion von Hexachlor-cyclopentadien (VIII) mit Zinkstaub unter verschiedenen Bedingungen: Die folgenden Versuche wurden jeweils mit 68.5 g (40 ccm) Hexachlor-cyclopentadien und 40 g Zinkstaub ausgeführt.

Reaktionsmedium	Temp. (°C)	Reakt.-Zeit in Min.	Ausbeute
Eisessig (150 ccm)	50	60	52.6%
Eisessig (150 ccm)	90	60	33.0%
ca. 70-proz. Essigsäure (110 ccm)	16–20	60	70.3%
ca. 90-proz. Ameisensäure (400 ccm)	16–19	60	70.3%
Propionsäure (80 ccm)	16–20	60	67.3%
konz. Salzsäure (100 ccm)	16–19	45	44.9%
halbkonz. Schwefelsäure (100 ccm)	16–19	45	41.0%

4.7-Endomethylen-2.3.3a.4.5.6.7.7a-oktachlor-3a.4.7.7a-tetrahydro-inden (II): 10 g Tetrachlor-cyclopentadien (I) werden in 20 ccm Eisessig 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung färbt sich dunkelrotbraun. Der Eisessig wird i. Vak. abgedampft. Es hinterbleibt ein braunes Öl, das beim Digerieren mit Methanol bald fest wird. Man saugt das feste Produkt ab und kristallisiert aus wenig Methanol um. Nach mehrmaligem Umkristallisieren beträgt der Schmp. 192–193°. Ausb. 6.1 g (61% d. Th.). Das Produkt ist im Gegensatz zum Tetrachlor-cyclopentadien (I) in kaltem Methanol fast unlöslich.

$C_{10}H_4Cl_8$ (407.8) Ber. C 29.45 H 1.00 Cl 69.56
Gef. C 29.81 H 1.25 Cl 68.91 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 410, 413

Bicyclo-[2.2.1]-1.4.5.6-tetrachlor-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3) (III): 10.2 g (0.05 Mol) Tetrachlor-cyclopentadien (I) und 4.9 g Maleinsäure-anhydrid werden zusammen fein gepulvert. Man versetzt mit 3.5 ccm Toluol und erhitzt langsam unter Rückfluß auf 100°. Bei Eintritt lebhaften Siedens nimmt man das Heizbad fort, läßt ausreagieren und erwärmt nochmals 5–10 Min. auf 100°. Das Reaktionsprodukt wird beim Abkühlen auf Zimmertemp. fest. Man gibt etwa 30 ccm Wasser hinzu, saugt das feste Produkt scharf ab und wäscht einige Male mit Wasser. Die krist. Masse löst man in 150 ccm Wasser durch 10 Min. langes Kochen, läßt auskristallisieren und kristallisiert nochmals aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle um; farblose Kristalle vom Schmp. 185–190° (Zers.); Ausb. 13 g (81.2% d. Th.).

$C_9H_6O_4Cl_4$ (320.0) Ber. Cl 44.33 Gef. Cl 43.86

5.8-Endomethylen-5.6.7.8-tetrachlor-4a.5.8.8a-tetrahydro-naphthochinon-(1.4) (IV): 0.6 g Tetrachlor-cyclopentadien (I) und 0.3 g *p*-Benzochinon werden mit 1 ccm Toluol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich dunkel und wird beim Abkühlen auf Zimmertemp. zum größten Teil fest. Man saugt ab und wäscht mit wenig kaltem Methanol, digeriert mit warmem, wäßrigem Methanol, filtriert vom Unlöslichen ab, dampft zur Trockne ein und kristallisiert aus Methanol-Wasser (4:1) um; gelbe Kristalle vom Schmp. 168–173° (Zers.); Ausb. 0.6 g (66% d. Th.).

$C_{11}H_6O_2Cl_4$ (312.0) Ber. C 42.34 H 1.94 Cl 45.46 Gef. C 42.12 H 1.82 Cl 45.18

4.7-Endomethylen-4.5.6.7-tetrachlor-3a.4.7.7a-tetrahydro-inden (V): 10 g Tetrachlor-cyclopentadien (I) werden mit 6.5 g frisch dest. Cyclopentadien, 5 ccm Toluol und 0.1 g Hydrochinon versetzt und langsam unter Rückfluß auf 75–80° erhitzt. Bei dieser Temp. beginnt die inzwischen homogen gewordene Flüssigkeit lebhaft zu sieden. Man nimmt das Heizbad fort und läßt ausreagieren. Wenn das Sieden nach-

läßt, hält man die bräunliche Flüssigkeit noch 20–30 Min. auf 85°. Darauf dampft man Toluol und überschüss. Cyclopentadien i. Vak. ab. Das zurückbleibende bräunliche Öl wird i. Vak. fraktioniert. Man fängt nach einem geringen Vorlauf das oberhalb 140°/15 Torr Siedende auf und rektifiziert nochmals. Farbloses campherartig riechendes Öl vom Sdp.$_{15}$ 148–149.5°; n_D^{20} 1.5543. Ausb. 6.2 g (47.0% d. Th.).

$C_{10}H_8Cl_4$ (270.0) Ber. C 44.48 H 2.99 Cl 52.53 Gef. C 44.31 H 2.92 Cl 52.37

2.3.4- oder 2.3.5-Trichlor-cyclopenten-(2)-on-(1) (VIa oder VIb): 10 g Tetrachlor-cyclopentadien (I) werden mit 100 ccm konz. Schwefelsäure bei 19–22° heftig gerührt. Die nach $^1/_2$ Stde. einsetzende Chlorwasserstoff-Entwicklung hört nach etwa 3 Stdn. fast vollständig auf, wobei sich das Gemisch orange färbt und die feste Ausgangssubstanz in ein flüssiges, in Schwefelsäure unlösliches Produkt übergeht. Die Mischung wird vorsichtig auf Eis gegossen. Man äthert aus, wäscht dreimal mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Äthers i. Vak. bleibt ein orange-gelbes Öl zurück, das i. Vak. bei 121.5–122°/15 Torr siedet. Im Eis-Kochsalzgemisch erstarrt das stark zu Tränen reizende Öl zu einer farblosen, krist. Masse. Ausb. 7.5 g (82.4% d. Th.).

$C_5H_3OCl_3$ (185.4) Ber. C 32.38 H 1.63 Cl 57.36 Gef. C 32.68 H 1.73 Cl 57.21

Bicyclo-[2.2.1]-1.4.5.6-tetrachlor-hepten-(5)-nitril-(3) (IX): 10 g Tetrachlor-cyclopentadien (I), 5.3 g Acrylnitril, 0.5 ccm Eisessig und 0.1 g Hydrochinon werden 16 Stdn. unter Rückfluß auf 90–95° erhitzt. Die Reaktionsmischung ist nach dieser Zeit braunrot gefärbt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemp. filtriert man von dem ausgefallenen polymeren Acrylnitril ab und befreit das Produkt i. Vak. bei 15 Torr (Badtemp. bis 120°) von wenig unverändertem Ausgangsmaterial. Das zurückbleibende Öl wird im Eis-Kochsalzbad mit Methanol digeriert. Man saugt das feste Produkt ab und kristallisiert aus Methanol-Wasser (4:1) um; Schmp. 94°. Ausb. 4 g (31.7% d. Th.).

$C_8H_5NCl_4$ (257.0) Ber. C 37.39 H 1.96 N 5.45 Cl 55.19
Gef. C 37.24 H 1.71 N 5.39 Cl 55.14

[1.4;5.8]-Bis-endomethylen-1.2.3.4.5.6.7.8-oktachlor-1.1a.4.4a.5.5a.8.8a-oktahydro-anthrachinon-(9.10) (X): 6.8 g Tetrachlor-cyclopentadien (I) und 1.8 g *p*-Benzochinon werden mit 2 ccm Toluol versetzt und im Ölbad 4$^1/_4$ Stdn. auf 105–110° gehalten. Man läßt über Nacht stehen, saugt die farblose krist. Masse ab und wäscht mit Methanol. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig, Waschen mit Petroläther und Methanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 221–222° (Zers.). Das Produkt ist im Gegensatz zu IV in kaltem Methanol sehr schwer löslich.

$C_{16}H_8O_2Cl_8$ (515.9) Ber. C 37.25 H 1.56 Cl 54.98 Gef. C 37.46 H 1.71 Cl 55.10

5.8-Endomethylen-5.6.7.8-tetrachlor-5.5a.8.8a-tetrahydro-anthrachinon-(9.10) (XI): 1.8 g I und 1.4 g Naphthochinon-(1.4) werden mit 1 ccm Toluol 10 Min. unter Rückfluß auf 130–135° erhitzt. Man hält anschließend noch 10 Min. auf 140°. Die Lösung verfärbt sich dunkel; beim Abkühlen fällt ein krist. Produkt aus. Man versetzt das Kristallisat bei Zimmertemp. mit 15 ccm Methanol, kühlt im Eis-Kochsalzbad und saugt das feste Produkt ab. Die Umkristallisation aus Methanol nach vorherigem Kochen mit Aktivkohle ergibt ein farbloses Produkt vom Schmp. 186–189° (Zers.). Ausb. 2.2 g (68.7% d. Th.).

$C_{15}H_8O_2Cl_4$ (362.0) Ber. C 49.76 H 2.23 Cl 39.17 Gef. C 49.71 H 1.93 Cl 38.98

1.1.2.3.4.4-Hexachlor-cyclopenten-(2) (XII): 19 g I werden in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Man leitet 5 Stdn. lang bei Raumtemp. trockenes Chlor ein. Nach Beendigung der Reaktion wird das gelöste Chlor mit Stickstoff ausgetrieben und das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Es bleibt ein gelbes Öl zurück, das im Eisbad bald fest wird. Das Öl wird i. Vak. rektifiziert, Sdp.$_{17}$ 115–117°. Das Destillat wird schon bei Raumtemp. fest; farblose campherartig riechende Kristalle vom Schmp. 39–40.5°. Ausb. 17.3 g (67% d. Th.).

$C_5H_2Cl_6$ (274.8) Ber. C 21.85 H 0.73 Cl 77.41 Gef. C 21.45 H 0.92 Cl 76.55

2.3-Dichlor-cyclopenten-(2)-dion-(1.4) (XIII): 5 g Hexachlor-cyclopenten (XII) werden mit 50 ccm konz. Schwefelsäure bei 50–60° etwa 90 Min. intensiv gerührt. Nach vollkommener Lösung kühlt man auf Zimmertemp. ab und gießt vorsichtig auf Eis, wobei sich ein fast farbloses, festes Produkt abscheidet. Man saugt scharf ab, wäscht einige Male mit Wasser und kristallisiert aus Methanol um. Farblose Blättchen vom Schmp. 163–163.5°; Ausb. 2.7 g (90% d. Th.).

Das Produkt löst sich in verd. wäßrigen Alkalien mit tiefroter Farbe, die nach längerem Stehenlassen unter Zersetzung in Schwarzbraun übergeht.

$C_5H_2O_2Cl_2$ (165.0) Ber. C 36.40 H 1.22 Cl 42.98 Gef. C 36.74 H 1.02 Cl 43.00

Zur weiteren Identifizierung wurde XIII nach Lit.[10]) in das Hexachlor-cyclopenten-dion-(1.3) vom Schmp. 69–70° übergeführt.

1.2.3.4-Tetrachlor-1.4-dibrom-cyclopenten-(2) (XIV): Zu einer Lösung von 4 g Tetrachlor-cyclopentadien (I) in 40 ccm Petroläther gibt man 2 g Brom unter Umschütteln zu. Unter schwacher Erwärmung entfärbt sich die Lösung innerhalb von 10–15 Min. vollständig. Nach dem Abdampfen des Petroläthers i. Vak. hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl, das bei Zimmertemp. nach kurzer Zeit erstarrt. Aus Petroläther umkristallisiert, farblose Kristalle von campherartigem Geruch. Schmp. 67.5–68°; Ausb. 5.3 g (74.6% d. Th.).

$C_5H_2Cl_4Br_2$ (363.7) Ber. C 16.51 H 0.55 Cl 38.99 Br 43.94
Gef. C 16.70 H 0.84 Cl 38.84 Br 43.40

Kupplungsprodukt von Tetrachlor-cyclopentadien mit Benzoldiazoniumchlorid (XVIa): Zu 3.5 g Anilin-hydrochlorid in 20 ccm Methanol fügt man 0.5 ccm mit Chlorwasserstoff gesätt. Methanol und unter Eiskühlung 4 g Isoamylnitrit, sodann nach 5–10 Min. die Lösung der äquiv. Menge von Tetrachlor-cyclopentadien (5.5 g) in 50 ccm Methanol. In etwa 5 Min. hat sich die Lösung tiefrot gefärbt; nach 30–45 Min. kristallisieren purpurfarbene Nadeln. Man saugt ab, wäscht einige Male mit Wasser und trocknet im Exsiccator über Calciumchlorid. Die Mutterlauge wird mit Wasser versetzt und der rote, amorphe Niederschlag ebenfalls über Calciumchlorid getrocknet. Durch Umkristallisation aus Methanol erhält man bei langsamer Abkühlung tiefrote Nadeln, bei rascher Abkühlung aber fein verfilzte, gelbe Nädelchen. Schmp. 136–137° (Zers.); Ausb. 7.6 g (91.5% d. Th.).

$C_{11}H_6N_2Cl_4$ (308.0) Ber. C 42.89 H 1.96 N 9.10 Cl 46.05
Gef. C 42.76 H 1.72 N 9.11 Cl 46.34

Kupplungsprodukt von Tetrachlor-cyclopentadien mit *p*-Nitro-benzoldiazonium-fluoroborat (XVIb): 5 g Tetrachlor-cyclopentadien (I) in 100 ccm Methanol werden zu einer Lösung von 6 g *p*-Nitro-benzoldiazonium-fluoroborat in 250 ccm Methanol gegeben und mit 30 ccm gesättigter methanol. Salzsäure versetzt. Das Gemisch wird bei Raumtemp. insgesamt 45 Min. mechanisch gerührt. Nach einigen Minuten beginnt sich die zuvor klare Lösung unter Rotfärbung zu trüben. Man filtriert von dem ausgeschiedenen Produkt ab und wäscht einige Male mit Wasser und Methanol. Nach dem Trocknen der Substanz über Calciumchlorid kristallisiert man aus Eisessig unter Nachwaschen mit Petroläther um. Man erhält feine gelbe Nadeln vom Schmp. 206° (Zers.). Ausb. 7 g (81.4% d. Th.).

$C_{11}H_5O_2N_3Cl_4$ (353.0) Ber. Cl 40.18 Gef. Cl 40.00

1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadien-(1.3)-on-(5)-oxim (XVII): Zu einer Aufschlämmung von 45 g Tetrachlor-cyclopentadien (I) in 250 ccm Methanol werden nacheinander 60 ccm Äthylnitrit und 60 ccm gesättigte methanol. Salzsäure bei Raumtemp. zugegeben. Man läßt das Reaktionsgemisch darauf etwa 8 Tage bei 20° in einer Druckflasche stehen, wobei schon nach 1 Stde. eine orangerote und nach 3 Stdn. eine tiefrote Färbung zu beobachten ist. Zur Aufarbeitung wird der Inhalt der Druckflasche unter Umrühren vorsichtig in 400 ccm Wasser eingegeben. Der rote, amorphe Niederschlag wird scharf abgesaugt, einige Male mit Wasser gewaschen und zweimal in jeweils 50 ccm Petroläther aufgeschlämmt und scharf abgesaugt. Nach dem Trocknen über

Calciumchlorid erhält man durch Umkristallisation aus viel Tetrachlorkohlenstoff rostrote Nädelchen vom Schmp. 167° (Zers.). Ausb. 34 g (66.1% d. Th.).

C_5HONCl_4 (232.9) Ber. C 25.78 H 0.43 N 6.01 Cl 60.90
Gef. C 25.90 H 0.55 N 6.17 Cl 61.15

Perchlor-indenon (XXa): 8 g Tetrachlor-cyclopentadien-on-oxim (XVII) werden mit 40 ccm konz. Schwefelsäure, 20 ccm Eisessig und 120 ccm Wasser $3^1/_4$ Stdn. lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit hat sich an Stelle des auf der Lösung schwimmenden Oxims eine körnige Substanz am Boden des Reaktionsgefäßes abgeschieden. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Exsiccator über Calciumchlorid. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man 4.6 g goldglänzende Blättchen vom Schmp. 149°. Ausb. 4.2 g (73.7% d. Th.).

Mit Anilin in Eisessiglösung scheidet sich das Anilinderivat (XXb) in tiefroten Nadeln ab; Schmp. 236° [24]).

VERLAG CHEMIE, GMBH., WEINHEIM/BERGSTR.